(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum 15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer WO 02/062807 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: 7/10, 7/18, A01N 55/00

C07F 7/08.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00809

(22) Internationales Anmeldedatum:

25. Januar 2002 (25.01.2002)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

101 05 169.7

6. Februar 2001 (06.02.2001) DE

101 15 406.2 29. März 2001 (29.03.2001) Di

- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRETSCHNEIDER, Thomas [DE/DE]; Talstr. 29 B, 53797 Lohmar (DE). ERDELEN, Christoph [DE/DE]; Unterbüscherhof 15, 42799 Leichlingen (DE).
- (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,

CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

- (54) Title: PHTHALIC ACID DIAMIDE, METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF AND THE USE OF THE SAME AS A PESTICIDE
- (54) Bezeichnung: PHTHALSÄUREDIAMIDE, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

$$X_{n}$$
 Y_{m}
 X_{n}
 A_{b}
 $CR^{1}R^{2})_{a}$
 A_{b}
 $CR^{3}R^{4})_{c}$
 $CR^{5}R^{6}R^{7}$

(I)

- (57) Abstract: The invention relates to novel phthalic acid diamide of formula (I) wherein X, Y, n, m, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, A, a, b and c have the designations cited in the description, a method for producing said products and the use of the same for controlling pests.
- (57) Zusammenfassung: Neue Phthalsäurediamide der Formel (I) in welcher X, Y, n, m, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, A, a, b und c die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben, ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schädlingen.

WO 02/062807 A1



CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht

PHTHALSÄUREDIAMIDE, EIN VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG ALS SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTEL

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Phthalsäurediamide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Es ist bereits bekannt, dass zahlreiche Phthalsäurediamide insektizide Eigenschaften besitzen (vgl. EP 0 919 542 A und EP 1 006 107 A). Die bekannten Verbindungen sind jedoch im Hinblick auf ihre Pflanzenverträglichkeit und Wirkhöhe nicht immer befriedigend. Es wurde nun gefunden, dass Phthalsäurediamide, die ein Siliciumatom in der Seitenkette enthalten, bei guter Pflanzenverträglichkeit sehr gute insektizide und akarizide Eigenschaften besitzen.

Es wurden nun Phthalsäurediamide der Formel (I)

$$X_{n}$$
 Y_{m}
 X_{n}
 X_{n

gefunden, in welcher

- X und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cycloalkyl, Halogencycloalkyl, Cycloalkyloxy, Halogencycloalkyloxy, -S(O)_d-alkyl, -S(O)_d-halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Heteroaryl oder Heteroaryloxy stehen,
- n für 1, 2, 3 oder 4 steht,
- m für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

WO 02/062807

- R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Cycloalkyl stehen,
- R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Alkyl oder Alkoxy stehen,

5

10

für -S(O)_d- oder Sauerstoff steht, Α

- für 1, 2, 3 oder 4 steht mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit a -CR¹R²- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn a für 2, 3 oder 4 steht,
- b für 0 oder 1 steht,
- für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit С -CR³R⁴- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn c für 2, 3 15 oder 4 steht,
 - d für 0, 1 oder 2 steht.

Die Verbindungen der Formel (I) können gegebenenfalls in Abhängigkeit von der Art 20 und Anzahl der Substituenten als geometrische und/oder optische Isomere, Regioisomere bzw. Konfigurationsisomere oder deren Isomerengemische in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen. Sowohl die reinen Isomere als auch die Isomerengemische werden erfindungsgemäß beansprucht.

25

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) erhält, indem man

Imide der Formel (II)

$$X_n$$
 Y_m (II)

in welcher

5

10

20

X, Y, n und m die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Silylaminen der Formel (III)

$$H_2N - (CR^1R^2)_R - A_D - (CR^3R^4)_C - Si(R^5R^6R^7)$$
 (III)

in welcher,

 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7, A$, a, b und c die oben angegebenen Bedeutungen haben,

15 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

Schließlich wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) sehr gute insektizide Eigenschaften besitzen und sich sowohl im Pflanzenschutz als auch im Materialschutz zur Bekämpfung unerwünschter Schädlinge, wie Insekten und Akariden, verwenden lassen. Überraschenderweise zeigen die erfindungsgemäßen Phthalsäurediamide, die ein Siliciumatom in der Seitenkette enthalten, sehr gute insektizide und akarizide Wirkungen bei gleichzeitig guter Pflanzenverträglichkeit.

Die erfindungsgemäßen Phthalsäurediamide sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

- X und Y stehen unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Halogencycloalkyloxy, -S(O)_d-C₁-C₆-alkyl, -S(O)_d-C₁-C₆-halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Heteroaryl oder Heteroaryloxy.
- X und Y stehen außerdem unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio substituiertes Phenyl, Phenoxy, Heteroaryl oder Heteroaryloxy.
 - n steht bevorzugt für 1, 2 oder 3.

5

- m steht bevorzugt für 1, 2, 3 oder 4.
- R¹, R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl.

20

- R^5 , R^6 und R^7 stehen unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy.
- A steht <u>bevorzugt</u> für -S(O)_d- oder Sauerstoff.

25

- a steht <u>bevorzugt</u> für 1, 2, 3 oder 4 mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR¹R²- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn a für 2, 3 oder 4 steht.
- 30 b steht bevorzugt für 0 oder 1.

- 5 -

- c steht <u>bevorzugt</u> für 0, 1, 2, 3 oder 4 mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR³R⁴- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn c für 2, 3 oder 4 steht.
- 5 d steht bevorzugt für 0, 1 oder 2.
- X und Y stehen unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-10 Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₃-C₆-Cycloalkyl, -S(O)_d-C₁-C₄-alkyl, -S(O)_d-C₁-C₄-halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen.
- Y steht außerdem besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C₁-C₄-15 Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiertes Phenyl, Phenoxy, 5- oder 6-20 gliedriges Heteroaryl oder Heteroaryloxy mit 1 bis 4 Heteroatomen, welche 0 bis 4 Stickstoffatome, 0 bis 2 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder 0 bis 2 nicht benachbarte Schwefelatome enthalten (insbesondere Furyl, Furyloxy, Thienyl, Thienyloxy, Pyrrolyl, Pyrrolyloxy, Tetrazolyl, Pyridyl, Pyridyloxy, Pyrimidinyl, Pyrimidinyloxy, Pyridazinyl, Pyridazinyloxy, 25 Pyrazinyl, Pyrazinyloxy).
 - n steht besonders bevorzugt für 1 oder 2.
 - m steht besonders beyorzugt für 1, 2 oder 3.

- R¹, R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen oder C₃-C₆-Cycloalkyl.
- 5 R⁵, R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für C₁-C₃-Alkyl oder C₁-C₃-Alkoxy.
 - A steht besonders bevorzugt für -S(O)_d- oder Sauerstoff.
- a steht <u>besonders bevorzugt</u> für 1, 2 oder 3 mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR¹R²- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn a für 2 oder 3 steht.
 - b steht besonders bevorzugt für 0 oder 1.

- c steht <u>besonders bevorzugt</u> für 0, 1, 2 oder 3 mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR³R⁴- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn c für 2 oder 3 steht.
- 20 d steht besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.
 - X steht ganz besonders bevorzugt für Chlor, Brom, Iod.
- y steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, n-Heptafluorpropyl, i-Heptafluorpropyl, Trifluormethoxy oder -OCF₂CF₂H.
- Y steht außerdem ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, 30 Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, -CF₃, -CHF₂, -CClF₂, -CF₂CHFCl, -CF₂CH₂F, -CF₂CCl₃, -CH₂CF₃, -CF₂CHFCF₃, -CH₂CF₂H, -CH₂CF₂H, -CF₂CF₂H, -CF₂CHFCF₃, -OCF₃, -OCHF₂,

10

15

25

-OCF ₂ CF ₂ H,	-SCF ₃ ,	-SCHF ₂	substituiertes	Phenoxy,	Pyridinyloxy	oder
Tetrazolyl.						

- n steht ganz besonders bevorzugt für 1.
- m steht ganz besonders bevorzugt für 2.
- R¹, R², R³ und R⁴ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl.
- R⁵, R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.
- A steht ganz besonders bevorzugt für -S(O)_d- oder Sauerstoff.
- a steht ganz besonders bevorzugt für 1, 2 oder 3 mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR¹R²- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn a für 2 oder 3 steht.
- 20 b steht ganz besonders bevorzugt für 0 oder 1.
 - c steht ganz besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2 mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR³R⁴- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn c für 2 steht.
 - d steht ganz besonders bevorzugt für 0, 1 oder 2.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-a)

$$\begin{array}{c} Y^2 \\ Y^1 \\ \hline \\ Y - (CR^1R^2)_a - A_b - (CR^3R^4)_c - Si(R^5R^6R^7) \end{array}$$
 (I-a)

in welcher

Y¹ und Y² unabhängig voneinander die oben angegebenen Bedeutungen des Restes Y haben,

A für Schwefel oder Sauerstoff steht,

b für 0 oder 1 steht und

10

X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, a und c die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-b)

$$Y^{2}$$
 Y^{1}
 Y^{2}
 Y^{2}
 Y^{2}
 Y^{2}
 Y^{2}
 Y^{1}
 Y^{2}
 Y^{2

15

in welcher

Y¹ und Y² unabhängig voneinander die oben angegebenen Bedeutungen des Restes Y haben,

20

- A für Schwefel oder Sauerstoff steht,
- b für 0 oder 1 steht und

X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, a und c die oben angegebenen Bedeutungen haben.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (I-a) und (I-b), in welchen

5

A für SO oder SO₂ steht.

Weiterhin ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (I-a) und (I-b), in welchen

10

Y¹ und Y² unabhängig voneinander die oben angegebenen bevorzugten, besonders bevorzugten oder ganz besonders bevorzugten Bedeutungen des Restes Y haben,

A für S(O)_d oder Sauerstoff steht,

15

- b für 0 oder 1 steht,
- d für 0, 1 oder 2 steht und
- 20 X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, a und c die oben angegebenen bevorzugten, besonders bevorzugten oder ganz besonders bevorzugten Bedeutungen haben.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher R⁵, R⁶ und R⁷ jeweils für Methyl stehen.

25

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher A für S, SO oder SO₂ steht.

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (I-a) und (I-b), in welcher Y¹
für C₁-C₄-Alkyl, bevorzugt für Trifluormethyl, Pentafluorethyl, n-Heptafluorpropyl,
i-Heptafluorpropyl, besonders bevorzugt für i-Heptafluorpropyl steht.

10

15

Weiterhin bevorzugt sind Verbindungen der Formeln (I-a) und (I-b), in welcher Y² für Methyl steht.

Gesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können jedoch auch untereinander, also zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Verwendet man 4-Chlor-2-{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluoromethyl)ethyl]-phenyl}-1H-isoindol-1,3(2H)-dion und 1-{[(Trimethylsilyl)methyl]sulfanyl}-2-propanamin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten Imide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel stehen X, Y, n und m bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

15

Imide der Formel (II) sind bekannt (vgl. EP 0 919 542 A und EP 1 006 107 A).

Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens als Ausgangsstoffe benötigten Silylamine sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel stehen R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, A, a, b und c bevorzugt, besonders bevorzugt bzw. ganz besonders bevorzugt für diejenigen Bedeutungen, die bereits in Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt, besonders bevorzugt etc. genannt wurden.

Silylamine der Formel (III) sind teilweise bekannt (vgl. Tetrahedron Lett. <u>1999</u>, <u>40</u>, 4467).

Silylamine der Formel (III-a)

$$H_2N - (CR^1R^2)_a - S - (CR^3R^4)_c - Si(R^5R^6R^7)$$
 (III-a)

in welcher

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, a und c die oben angegebenen Bedeutungen haben,

20 lassen sich beispielsweise herstellen, indem man

Aziridine der Formel (IV)

$$R^{1} \xrightarrow{R^{2}} R^{1}$$
 (IV)

25 in welcher

R1 und R2 die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Thiolen der Formel (V)

- 12 -

$$HS-(CR^3R^4)_c-Si(R^5R^6R^7)$$
 (V)

in welcher

R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und c die oben angegebenen Bedeutungen haben,

5

10

15

20

25

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. Methanol) umsetzt (vgl. J. Org. Chem. 1963, 28, 1496).

Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens jeweils alle üblichen inerten, organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind gegebenenfalls halogenierte aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Decalin; Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid oder Sulfone, wie Sulfolan; Carbonsäuren, wie Ameisensäure oder Essigsäure. Besonders bevorzugt arbeitet man in Essigsäure oder ohne Verdünnungsmittel.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens jeweils in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 120°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt man auf 1 Mol an Verbindung der Formel (II) im allgemeinen 1 bis 3 Mol einer Verbindung der Formel (III) ein. Es ist jedoch auch möglich, die Reaktionskomponenten in anderen Verhält-

nissen einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im allgemeinen verfährt man in der Weise, dass man das Reaktionsgemisch einengt, in einem geeigneten Lösungsmittel aufnimmt und das Produkt durch Chromatographie von eventuell noch vorhandenen Verunreinigungen befreit.

5

Bei der Durchführung aller erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet man im allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, jeweils unter erhöhtem oder vermindertem Druck zu arbeiten.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

20 Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

30 Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp..

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp..

: 10

15

20

25

30

spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.,

WO 02/062807

5

PCT/EP02/00809

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae,

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp..

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp..

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp..

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeichnen sich insbesondere durch eine hervorragende Wirkung gegen Raupen, Käferlarven, Spinnmilben, Blatt-läuse und Minierfliegen aus.

25

30

20

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide und Mikrobizide, beispielsweise als Fungizide, Antimykotika und Bakterizide verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stängel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

15

20

25

30

10

5

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

10

15

30

5

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnussschalen, Maiskolben und Tabakstängeln;

als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfonate sowie Einweißhydrolysate;

als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

5

25

30

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können in handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit anderen Wirkstoffen, wie Insektiziden, Lockstoffen, Sterilantien, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden, Fungiziden, wachstumsregulierenden Stoffen oder Herbiziden vorliegen. Zu den Insektiziden zählen beispielsweise Phosphorsäureester, Carbamate, Carbonsäureester, chlorierte Kohlenwasserstoffe, Phenylharnstoffe, durch Mikroorganismen hergestellte Stoffe u.a.

Besonders günstige Mischpartner sind z.B. die folgenden:

Fungizide:

Drazoxolon,

20 Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol,

- 19 -

- 5 Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,
 - Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,
- 10 Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfer-naphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol, Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax,

15 Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin,

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propa-

20 nosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol,

Thicyofen, Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

30 Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G, OK-8705, OK-8801,

 α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

- α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- β -[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,

- 20 -

- 5 (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
 - (E)-α-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
 - {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
 - 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
- 10 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
 - 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
 - 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 - 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
 - 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
- 15 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
 - 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
 - 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
 - 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
 - 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
- 20 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
 - 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,
 - 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
 - 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
 - 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-
- 25 methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
 - 2-Aminobutan,
 - 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 - 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
 - 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
- 30 2-Phenylphenol(OPP),
 - 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
 - 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,

- 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
- 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
- 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
- 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
- 5 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin, 8-Hydroxychinolinsulfat,
 - 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 - bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
 - cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
- cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,
 - Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 - Kaliumhydrogencarbonat,
 - Methantetrathiol-Natriumsalz,
- Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,
 - N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.
 - N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,
- N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,
 - N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,
 - N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 - N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,
 - N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,
- 25 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,
 - N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,
 - N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,
 - N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,
 - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,
- 30 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,
 - S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,
 - spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-Dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

- 22 -

5

Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

- Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,
- 15 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,
- Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Eprinomectin, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole,

25 Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluzuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Fura-

30 thiocarb,

Granuloseviren

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

Kernpolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae,

Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat,
Phorat, Phosalone, Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A,
Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine,
Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen,
Pyriproxyfen,

Quinalphos,

15 Ribavirin

Salithion, Sebufos, Selamectin, Silafluofen, Spinosad, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Theta-cypermethrin, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate,

Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

25 Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-

30 imin

2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion

- 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 3-Methylphenyl-propylcarbamat
- 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol
- 5 4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon
 - 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
 - 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon
- 10 Bacillus thuringiensis strain EG-2348
 - Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid
 - Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-ylester
 - [3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid
- Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd
 - Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat
 - N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin
 - N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid
- 20 N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin
 - N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid
 - N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid
 - O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat
 - Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit
- Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

WO 02/062807

- 25 -

PCT/EP02/00809

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

5

15

20

25

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepassten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine
gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit bestimmten Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken erhalten worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

30

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch über additive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des

1. . !

5

10

15

20

25

30

Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen. Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren

10

15

20

25

30

sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünstig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünstig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits"). Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

15

20

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp..

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie

5 Ischnocerina z.B. Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp.,
Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp..

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp..

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp..

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp..

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattella germanica, Supella spp..

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie

Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp.,

Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp.,

Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp..

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus

- 29 -

spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp..

- Beispielsweise zeigen sie eine hervorragende Wirksamkeit gegen die Entwicklungsstadien von Zecken wie zum Beispiel Amblyomma hebraeum, gegen parasitierende Fliegen wie zum Beispiel gegen Lucilia cuprina, gegen Flöhe wie zum Beispiel Ctenocephalides felis.
- Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.
- Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale
 Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die erfindungsgemäßen Wirkstoffe der Formel (I) als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emul-

30

sionen, fließfähige Mittel), die die erfindungsgemäßen Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

10

15

25

Käfer wie

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

20 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende

Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere
und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

WO 02/062807

5

10

15

20

25

30

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein üblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, Lösungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Bindeoder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

10

15

20

25

30

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwer flüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineralölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindelöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

10

15

20

25

PCT/EP02/00809

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches oder ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer

Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällen vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).

Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-, Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.

10

15

Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.

Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch- chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.

Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.

20

Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.

Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 ge25 nannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.

Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin,
Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyfenozid und Triflumuron, sowie Fungizide wie Epoxyconazole.

Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Met-

WO 02/062807

conazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, eingesetzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebskosten.

15

10

5

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflusskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

20

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zink-

oxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

Algizide wie

15

2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, Dichlorophen, Diuron, Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluor-folpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von

2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridin-triphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten des weiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

20

25

10

15

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeug-

PCT/EP02/00809 WO 02/062807

- 38 -

kabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

5

10

20

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia spp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp.. 15

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp..

Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp. 25

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taenio-30 rhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis,

Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

- Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.
 - Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.
- Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.
 - Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.
- Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.
- Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen, Verdampferprodukten mit Verdampferplättchen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gelund Membranverdampfern, propellergetriebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäckchen und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Stoffe geht aus den folgenden Beispielen hervor.

<u>Herstellungsbeispiele</u>

Beispiel 1

$$CH_3$$
 S $SiMe_3$ CI HN S $SiMe_3$ CI $SiMe_3$ CI

0.50g (1.137 mmol) 4-Chlor-2-{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluoromethyl)-ethyl]phenyl}-1H-isoindol-1,3(2H)-dion und 0.222g (1.251 mmol) 1-{[(Trimethyl-silyl)methyl]sulfanyl}-2-propanamin werden 1 h ohne Lösungsmittel bei 100°C verrührt. Das Rohprodukt wird anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt.

Isomer 1:

5

10

15

20

3-Chlor-N²-{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl}-N¹-(1-methyl-2-{[(trimethylsilyl)methyl]sulfanyl}ethyl)phthalamid

Ausbeute:

0.12g (15% d. Th.)

Fp.:

159-160°C

HPLC:

Log P (pH 2.3) = 5.38

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 0 (9H), 1.15 (d, 3H), 1.74 (m, 2H), 2.32 (s, 3H), 2.55 (m,

1H), 2.65 (m, 1H), 4.14 (m, 1H), 6.85 (m, 1H), 7.55 (m, 5H),

8.05 (m, 1H), 8.30 (m, 1H) ppm.

Isomer 2:

 $3-Chlor-N^1-\{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl\}-N^2-(1-methyl-2-\{[(trimethylsilyl)methyl]sulfanyl\}ethyl)phthalamid$

- 41 -

Ausbeute:

0.20g (27% d. Th.)

5 Fp.:

161-162°C

HPLC:

Log P (pH 2.3) = 5.56

¹H-NMR (CD₃CN): $\delta = 0$ (9H), 1.15 (d, 3H), 1.75 (m, 2H), 2.35 (s, 3H), 2.5 (m, 1H),

2.65 (m, 1H), 4.15 (m, 1H), 6.95 (m, 1H), 7.55 (m, 3H), 7.65

(m, 1H), 7.75 (m, 1H), 8.15 (m, 1H), 8.55 (m, 1H) ppm.

10

Beispiel 2

15 0.50g (1.29 mmol) 4-Chlor-2-[2-methyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl]-1H-isoindol-1,3(2H)-dion und 0.38g (3.65 mmol) Trimethylsilylmethylamin werden für 16 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend am unter vermindertem Druck eingeengt und das Rohprodukt mit Diisopropylether verrührt.

20 <u>Isomerengemisch</u>

3-Chlor-N¹-[2-methyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl]-N²-[(trimethylsilyl)methyl]phthalamid (Isomer 1) und 3-Chlor-N²-[2-methyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)-phenyl]-N¹-[(trimethylsilyl)methyl]phthalamid (Isomer 2)

Ausbeute:

0.55g (56% d.Th.)

- 42 -

HPLC: $\log P (pH 2.3) = 3.59 \text{ und } 3.69$

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 0.1 (9H), 2.25 (s,3H), 2.75 (s,2H), 6.12 (m,1H), 6.7-8.5 (m, 8H) ppm.

5 Beispiel 3

Isomer 1 Isomer 2

0.80g (1.819 mmol) 4-Chlor-2-{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl}-1H-isoindol-1,3(2H)-dion und 0.587g (3.639 mmol) 2-Methyl-2-[(trimethylsilyl)oxy]-1-propanamin werden 1 h ohne Lösungsmittel bei 100°C verrührt. Das Rohprodukt wird anschließend durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Eluent: Dichlormethan) gereinigt.

15 <u>Isomer 1:</u>

 $3-Chlor-N^1-\{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl\}-N^2-\{2-methyl-2-[(trimethylsilyl)oxy]propyl\}phthalamid$

Ausbeute:

0.42g (23% d. Th.)

Fp.:

144-145°C

20 HPLC:

Log P (pH 2.3) = 3.11

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 0 (9H), 1.15 (s, 6H), 2.3 (s, 3H), 3.2 (m, 2H), 6.70 – 8.50 (m, 8H).

Isomer 2:

 $3-Chlor-N^2-\{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl\}-N^1-\{2-methyl-2-[(trimethylsilyl)oxy]propyl\}phthalamid$

Ausbeute:

0.27g (22% d. Th.)

Fp.:

163-164°C

HPLC:

Log P (pH 2.3) = 3.19

 $^{1}\text{H-NMR}$ (CD₃CN): δ = 0 (9H), 1.1 (s, 3H), 1.15 (s, 3H), 2.3 (s, 3H), 3.25 (m, 2H),

6.95 (m, 1H), 7.45 (m, 3H), 7.60 (m, 2H), 7.95 (m, 1H), 8.35

(m, 1H) ppm.

10

5

Entsprechend einem der Beispiele 1 bis 3 können folgende Verbindungen erhalten werden:

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

$$X_{n} = \begin{bmatrix} 2 & Y_{m} & Y_{m} \\ Y_{m} & Y_{m} \end{bmatrix}$$

Nr.	Х	Y	$-(CR^{1}R^{2})_{a}-A_{b}-(CR^{3}R^{4})_{c}-Si(R^{5}R^{6}R^{7})$	Log P (pH 2.3)
4	3-Cl	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-CH ₂ SiMe ₃	4.72
5	6-C1	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-CH ₂ SiMe ₃	4.58
6	3-Cl	2'-Me, 4'-OCF ₃	-CH ₂ SiMe ₃	
7	6-Cl	2'-Me, 4'-OCF ₃	-CH ₂ SiMe ₃	
8	3-Cl	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	–(CH ₂) ₃ –Si(OMe) ₃	
9	6-C1	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-(CH ₂) ₃ -Si(OMe) ₃	
10	3-C1	2'-Me, 4'-OCF ₃	–(CH ₂) ₃ –Si(OMe) ₃	
11	6-Cl	2'-Me, 4'-OCF ₃	-(CH ₂) ₃ -Si(OMe) ₃	

WO 02/062807

Nr.	X	Y	$-(CR^1R^2)_a$ - A_b - $(CR^3R^4)_c$ -Si($R^5R^6R^7$)	Log P (pH 2.3)
12	3-Cl	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe(OEt) ₂	
13	6-C1	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe(OEt) ₂	
14	3-C1	2'-Me, 4'-OCF ₃	CH(Me)CH ₂ -SCH ₂ -SiMe(OEt) ₂	
15	6-Cl	2'-Me, 4'-OCF ₃	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe(OEt) ₂	
16	3-I	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	5.69
17	6-I	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	5.46
18	3-I	2'-Me, 4'-OCF ₃	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	
19	6-I	2'-Me, 4'-OCF ₃	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	
20	3-I	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	
21	6-I	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	
22	3-I	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO-CH ₂ -SiMe ₃	
23	6-I	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	C(Me) ₂ CH ₂ SOCH ₂ SiMe ₃	
24	3-I	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -SiMe ₃	
25	6-I	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -SiMe ₃	
26	3-Br	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	
27	6-Br	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	
28	3-Br	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO-CH ₂ -SiMe ₃	
29	6-Br	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO-CH ₂ -SiMe ₃	
30	3-Br	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -SiMe ₃	
31	6-Br	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -SiMe ₃	
32	3-C1	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	
33	6-C1	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	
34	3-C1	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO-CH ₂ -SiMe ₃	

Nr.	X	Y	$-(CR^{1}R^{2})_{a}-A_{b}-(CR^{3}R^{4})_{c}-Si(R^{5}R^{6}R^{7})$	Log P (pH 2.3)
35	6-Cl	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO-CH ₂ -SiMe ₃	
36	3-C1	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	C(Me) ₂ CH ₂ SO ₂ CH ₂ SiMe ₃	
37	6-C1	2'-Me, 4'-i-C ₃ F ₇	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -SiMe ₃	
38	3-I	2'-Me, 4'O-CF ₃	CH(Me)CH ₂ SCH ₂ SiMe ₃	5.55
39	6-I	2'-Me, 4'O-CF ₃	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	5.39
40	3-C1	2'-Me, 4'O-CF ₃	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	5.41
41	6-C1	2'-Me, 4'O-CF ₃	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	5.26
42	3-I	2'-Me, 4'	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	4.98
43	6-I	2'-Me, 4'	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	4.70
44	3-I	2'-Me, CI 4'O-CF ₃	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	

A L

Nr.	Х	Y	$-(CR^1R^2)_a-A_b-(CR^3R^4)_c-Si(R^5R^6R^7)$	Log P (pH 2.3)
45	6-I	2'-Me, Cl	-CH(Me)-CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	·
		4'O\\NCF ₃		·
46	3-I	2'-Me, Cl	–CH(Me)–CH ₂ –SO–CH ₂ –SiMe ₃	
		4'O-CF ₃		
47	6-I	2'-Me, Cl	-CH(Me)-CH ₂ -SO-CH ₂ -SiMe ₃	
		4'OCF3		
48	3-I	2'-Me,	-CH(Me)-CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -SiMe ₃	
		4'O-\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\		
49	6-1	2'-Me,	-CH(Me)-CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -SiMe ₃	
		4'O-\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\\	·	
50	3-I	2'-Me,	-C(Me) ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	
		4'O		
51	6-I	2'-Me,	-C(Me) ₂ -CH ₂ -S-CH ₂ -SiMe ₃	
		4'o-CF	3	

Nr.	х	Y	$-(CR^1R^2)_a$ - A_b - $(CR^3R^4)_c$ -Si($R^5R^6R^7$)	Log P (pH 2.3)
52	3-I	2'-Me, CI 4'O-N-CF ₃	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO-CH ₂ -SiMe ₃	
53	6-I	2'-Me, CI 4'-—O—CF ₃	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO-CH ₂ -SiMe ₃	
54	3-I	2'-Me, CI 4'O-CF ₃	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -SiMe ₃	
55	6-I	2'-Me, CI 4'-—O———————————————————————————————————	-C(Me) ₂ -CH ₂ -SO ₂ -CH ₂ -SiMe ₃	

Herstellung der Ausgangsstoffe:

5

10

1.66g (13.8 mmol) Trimethylsilylmethanthiol werden in 20 ml Methanol bei 0°C vorgelegt. Man tropft 0.788g (13.8 mmol) 2-Methylaziridin zu, rührt für 4 h bei 0°C weiter und erhitzt anschließend für 8 h unter Rückfluss, worauf das Reaktionsgemisch unter vermindertem Druck eingeengt wird.

PCT/EP02/00809

Ausbeute:

WO 02/062807

1.84g (48% d. Th.) an 1-{[(Trimethylsilyl)methyl]sulfanyl}-2-

propanamin als Öl

HPLC:

Log P (pH 2.3) = 1.28

¹H-NMR (CD₃CN): δ = 0.05 (9H), 1.15 (d, 3H), 1.75 (q, 2H), 2.50 (m, 2H), 2.85 (br,

- 48 -

5 2H), 3.10 (m, 1H) ppm.

Die Bestimmung der angegebenen logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

Die Bestimmung erfolgt im sauren Bereich bei pH 2.3 mit 0,1 % wässriger Phosphorsäure und Acetonitril als Eluenten; linearer Gradient von 10 % Acetonitril bis 90 % Acetonitril.

15

10

Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

20

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5 Heliothis virescens-Test

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

- Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- Sojatriebe (Glycine max) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Heliothis virescens-Raupen besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.
- Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

- 50 -

Tabelle A pflanzenschädigende Insekten

Heliothis virescens-Test

Wirkstoffe	Wirkstoff konzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
CH ₃ CH ₃ HN S Si CH ₃	500	100
CH ₃	500	100
CF(CF ₃) ₂	500	100
CH ₃ CH ₃ SCH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃	500	100

WO 02/062807

PCT/EP02/00809

Beispiel B

Phaedon-Larven-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

- 51 -

Emulgator:

2 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

20

10

15

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle B pflanzenschädigende Insekten

Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoff konzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
CH ₃ CH	500	90
CI HN CH ₃ CH ₃ CCH ₃ CCH ₃ CCH ₃ CCH ₃ CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	500	100
CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CCF(CF ₃) ₂	500	100

- 53 -

Tabelle B pflanzenschädigende Insekten

Phaedon-Larven-Test

Wirkstoffe	Wirkstoff konzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
CH ₃	500	100
CI HN S CH ₃ CCH ₃ CCH ₃ CCH ₃ CCH ₃ CCH ₃ CCH ₃ CCF ₃	500	100

WO 02/062807

PCT/EP02/00809

- 54 -

Beispiel C

Plutella-Test, sensibler Stamm

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella, sensibler Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20

10

15

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle C
pflanzenschädigende Insekten
Plutella-Test, sensibler Stamm

Wirkstoffe	Wirkstoff konzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
CH ₃ CCH ₃ CCF(CF ₃) ₂	500	100
CI HN CH ₃ CH ₃ CO CF(CF ₃) ₂	500	100
CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CH ₃ CCF(CF ₃) ₂	500	100
CH ₃	500	100

Beispiel D

Plutella-Test, resistenter Stamm

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1
Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator
und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte
Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen der Kohlschabe (Plutella xylostella, resistenter Stamm) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

15

Tabelle D
pflanzenschädigende Insekten
Plutella-Test, resistenter Stamm

Wirkstoffe	Wirkstoff konzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
CH ₃ CH ₃ HN S S CH ₃ CCF(CF ₃) ₂	500	100
CH ₃ CH ₃ CCH	500	100

- 58 -

Beispiel E

Spodoptera exigua-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera exigua) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20

10

15

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle E
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera exigua -Test

Wirkstoffe	Wirkstoff konzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
CH ₃ CH ₃ CCH ₃ CCCCC CCCCC CCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCCC	500 · · :	100
CH ₃	500	100
CH ₃	500	100
CF(CF ₃) ₂	500	100

- 60 -

Beispiel F

Spodoptera frugiperda-Test

5 Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

2 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte : Konzentration.

Kohlblätter (Brassica oleracea) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Heerwurms (Spodoptera frugiperda) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

20

10

15

Bei diesem Test zeigen z. B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute Wirksamkeit:

Tabelle F
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda -Test

Wirkstoffe	Wirkstoff konzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
HN O-SI(CH ₃) ₃ CH ₃ O CI HN CF(CF ₃) ₂	500	100
CI HN Si(CH ₃) ₃ O HN CF(CH ₃) ₂	500	100
CH ₃ CH ₃ CH ₃ HN S S CH ₃	500	100
CI HN O-Si(CH ₃) ₃ CH ₃ CH ₃ CF(CF ₃) ₂	500	100

Tabelle F
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda -Test

Wirkstoff konzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
500	100
500	100
500	100
500	100
	500

Tabelle F
pflanzenschädigende Insekten
Spodoptera frugiperda -Test

Wirkstoffe	Wirkstoff konzentration in ppm	Abtötungsgrad in % nach 7 ^d
CH ₃ CCF ₃	500	100
CH ₃ CF ₃	500	100
CI HN CF3	500	100
CH ₃ CH ₃ CH ₃ N=N CH ₃	500	100

- 64 -

Beispiel G

Diabrotica balteata - Test (Larven im Boden)

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten - Behandlung transgener Pflanzen

5

10

15

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator:

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in 0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD

20 GUARD (Warenzeichen von Monsanto Comp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

- 65 -

Beispiel H

10

15

20

Heliothis virescens - Test (Behandlung transgener Pflanzen)

5 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Raupen abgetötet wurden.

10

15

20

25

Patentansprüche

1. Phthalsäurediamide der Formel (I)

in welcher

X und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cycloalkyl, Halogencycloalkyl, Cycloalkyloxy, Halogencycloalkyloxy, -S(O)_d-alkyl, -S(O)_d-halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Heteroaryl oder Heteroaryloxy stehen,

n für 1, 2, 3 oder 4 steht,

m für 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Halogenalkyl oder Cycloalkyl stehen,

R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Alkyl oder Alkoxy stehen,

A für -S(O)_d- oder Sauerstoff steht,

a für 1, 2, 3 oder 4 steht mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR¹R²- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn a für 2, 3 oder 4 steht,

- b für 0 oder 1 steht,
- c für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR³R⁴- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn c für 2, 3 oder 4 steht,
- d für 0, 1 oder 2 steht.
- 2. Phthalsäurediamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
- X und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_3 - C_6 -Cycloalkyl, C_3 - C_6 -Halogencycloalkyloxy, $-S(O)_d$ - C_1 - C_6 -alkyl, $-S(O)_d$ - C_1 - C_6 -halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Heteroaryl oder Heteroaryloxy stehen,
- X und Y außerdem unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Halogenalkylthio substituiertes Phenyl, Phenoxy, Heteroaryl oder Heteroaryloxy stehen,
- 25 n für 1, 2 oder 3 steht,
 - m für 1, 2, 3 oder 4 steht,
- R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl,

 C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₃-C₆-Cycloalkyl stehen,

- R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy stehen,
- A für -S(O)_d- oder Sauerstoff steht,

- a für 1, 2, 3 oder 4 steht mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR¹R²- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn a für 2, 3 oder 4 steht,
- 10
- b für 0 oder 1 steht,
- c für 0, 1, 2, 3 oder 4 steht mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR³R⁴- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn c für 2, 3 oder 4 steht,

15

- d für 0, 1 oder 2 steht.
- 3. Phthalsäurediamide der Formel (I) gemäß Anspruch 2, in welcher

20

X und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Halogencycloalkyloxy, -S(O)_d-C₁-C₆-alkyl, -S(O)_d-C₁-C₆-halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy, Heteroaryl oder Heteroaryloxy stehen, und

25

30

n, m, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, A, a, b, c und d die in Anspruch 2 angegebenen Bedeutungen haben.

25

4. Phthalsäurediamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher

X und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₃-C₆-Cycloalkyl, -S(O)_d-C₁-C₄-alkyl, -S(O)_d-C₁-C₄-halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen stehen,

10 Y außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis vierfach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, C1-C4-Alkyl, C1-C4-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C1-C4-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio mit 1 bis 9 15 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen substituiertes Phenyl, Phenoxy, 5- oder 6-gliedriges Heteroaryl oder Heteroaryloxy mit 1 bis 4 Heteroatomen, welche 0 bis 4 Stickstoffatome, 0 bis 2 nicht benachbarte Sauerstoffatome und/oder 0 bis 2 nicht benachbarte Schwefelatome enthalten (insbesondere Furyl, Furyloxy, Thienyl, 20 Thienyloxy, Pyrrolyl, Pyrrolyloxy, Tetrazolyl, Pyridyl, Pyridyloxy, Pyrimidinyl, Pyrimidinyloxy, Pyridazinyl, Pyridazinyloxy, Pyrazinyl, Pyrazinyloxy) steht,

n für 1 oder 2 steht,

m für 1, 2 oder 3 steht,

R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen oder C₃-C₆-Cycloalkyl stehen,

- R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für C_1 - C_3 -Alkyl oder C_1 - C_3 -Alkoxy stehen,
- A für -S(O)_d- oder Sauerstoff steht,

- a für 1, 2 oder 3 steht mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR¹R²- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn a für 2 oder 3 steht,
- 10
- b für 0 oder 1 steht,
- c für 0, 1, 2 oder 3 steht mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR³R⁴- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn c für 2 oder 3 steht,

15

- d für 0, 1 oder 2 steht.
- 5. Phthalsäurediamide der Formel (I) gemäß Anspruch 4, in welcher
- X und Y unabhängig voneinander für Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Iod, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor, Chlor- und/oder Bromatomen, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy mit 1 bis 9 Fluor-, Chlor- und/oder Bromatomen, C₃-C₆-Cycloalkyl, -S(O)_d-C₁-C₄-alkyl, -S(O)_d-C₁-C₄-halogenalkyl mit 1 bis 9 Fluor-,

Chlor- und/oder Bromatomen stehen, und

- n, m, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, A, a, b, c und d die in Anspruch 4 angegebenen Bedeutungen haben.
- 30 6. Phthalsäurediamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
 - X für Chlor, Brom, Iod steht,

Y	für Methyl, Ethyl, n-	Propyl, i-Propyl, Triflu	ormethyl, Pentafluo	rethyl
	n-Heptafluorpropyl,	i-Heptafluorpropyl,	Trifluormethoxy	odei
	-OCF ₂ CF ₂ H steht,			

Y außerdem für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Iod, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, -CF₃, -CHF₂, -CClF₂, -CF₂CHFCl, -CF₂CH₂F, -CF₂CCl₃, -CH₂CF₃, -CF₂CHFCF₃, -CF₂CHFCF₃, -CH₂CF₂H, -CH₂CF₂CF₃, -CF₂CF₂H, -CF₂CHFCF₃, -OCF₃, -OCHF₂, -OCF₂CF₂H, -SCF₃, -SCHF₂ substituiertes Phenoxy, Pyridinyloxy oder Tetrazolyl steht,

n für 1 steht,

15

10

- m für 2 steht,
- R¹, R², R³ und R⁴ unabhängig voneinander für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl stehen,

20

- R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy stehen,
- A für -S(O)_d- oder Sauerstoff steht,

25

- a für 1, 2 oder 3 steht mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit -CR¹R²- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn a für 2 oder 3 steht,
- 30 b für 0 oder 1 steht,

- c für 0, 1 oder 2 steht mit der Maßgabe, dass die Wiederholungseinheit
 -CR³R⁴- gleiche oder verschiedene Bedeutungen haben kann, wenn c
 für 2 steht,
- 5 d für 0, 1 oder 2 steht.
 - 7. Phthalsäurediamide der Formel (I) gemäß Anspruch 6, in welcher
- Y für Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, n-Heptafluorpropyl, i-Heptafluorpropyl, Trifluormethoxy oder -OCF₂CF₂H steht, und
 - X, n, m, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, A, a, b, c und d die in Anspruch 6 angegebenen Bedeutungen haben.

8. Phthalsäurediamide der Formel (I-a)

in welcher

15

20

25

Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cycloalkyl, Halogencycloalkyl, Cycloalkyloxy, Halogencycloalkyloxy, -S(O)_d-alkyl, -S(O)_d-halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes

Phenyl, Phenoxy, Heteroaryl oder Heteroaryloxy stehen,

A für Schwefel oder Sauerstoff steht,

- b für 0 oder 1 steht,
- X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, a und c die in einem der Ansprüche 1 bis 7 angegebenen Bedeutungen haben.
 - 9. Phthalsäurediamide der Formel (I-b)

$$\begin{array}{c|c}
 & Y^{2} \\
 & Y^{1} \\$$

- Y¹ und Y² unabhängig voneinander für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Halogenalkyl, Alkoxy, Halogenalkoxy, Cycloalkyl, Halogencycloalkyl, Cycloalkyloxy, Halogencycloalkyloxy, -S(O)_d-alkyl, -S(O)_d-halogenalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy, Heteroaryl oder Heteroaryloxy stehen,
- A für Schwefel oder Sauerstoff steht,
- b für 0 oder 1 steht und

- X, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, a und c die in einem der Ansprüche 1 bis 7 angegebenen Bedeutungen haben.
- 25 10. Phthalsäurediamide der Formel (I-a) gemäß Anspruch 8, in welcher A für SO oder SO₂ steht.

- 11. Phthalsäurediamide der Formel (I-b) gemäß Anspruch 9, in welcher A für SO oder SO₂ steht.
- Phthalsäurediamide der Formel (I-a) gemäß Anspruch 8, in welcher Y1 für 12. C1-C4-Alkyl, bevorzugt für Trifluormethyl, Pentafluorethyl, n-Heptafluor-5 propyl, i-Heptafluorpropyl, besonders bevorzugt für i-Heptafluorpropyl steht.
- Phthalsäurediamide der Formel (I-b) gemäß Anspruch 9, in welcher Y1 für 13. C1-C4-Alkyl, bevorzugt für Trifluormethyl, Pentafluorethyl, n-Heptafluorpropyl, i-Heptafluorpropyl, besonders bevorzugt für i-Heptafluorpropyl steht. 10
 - Phthalsäurediamide der Formel (I-a) gemäß Anspruch 8, in welcher Y2 für 14. Methyl steht.
- Phthalsäurediamide der Formel (I-b) gemäß Anspruch 9, in welcher Y2 für 15. 15 Methyl steht.
 - Phthalsäurediamide der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, in 16. welcher R⁵, R⁶ und R⁷ jeweils für Methyl stehen.
 - Phthalsäurediamide der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, in 17. welcher A für S, SO oder SO₂ steht.

18. Phthalsäurediamide der Formel (I) gemäß Anspruch 1, ausgewählt aus der Reihe 25 3-Chlor-N2-{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl}-N1-(1-methyl-2-{[(trimethylsilyl)methyl]sulfanyl}ethyl)phthalamid, $3-Chlor-N^1-\{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl\}-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl-1-(trifluoromethyl)ethyl]phenyl-1-(trifluoromethyl)ethyl-1-(trifluoromethyl-1-(trifluoro$ N2-(1-methyl-2-{[(trimethylsilyl)methyl]sulfanyl}ethyl)phthalamid, $3-Chlor-N^1-[2-methyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl]-N^2-[(trimethyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl-1-[(trimethyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl-1-[(trimethyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl-1-[(trimethyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl-1-[(trimethyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl-1-[(trimethyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl-1-[(trimethyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl-1-[(trimethyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl-1-[(trimethyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl-1-[(trimethyl-4-(1,1,2,2-tetrafluor$ 30 silyl)methyl]phthalamid,

3-Chlor- N^2 -[2-methyl-4-(1,1,2,2-tetrafluorethoxy)phenyl]- N^1 -[(trimethyl-silyl)methyl]phthalamid,

3-Chlor-N¹-{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl}-N²-{2-methyl-2-[(trimethylsilyl)oxy]propyl}phthalamid,

 $3-Chlor-N^2-\{2-methyl-4-[1,2,2,2-tetrafluor-1-(trifluormethyl)ethyl]phenyl\}-N^1-\{2-methyl-2-[(trimethylsilyl)oxy]propyl\}phthalamid.$

 Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man

Imide der Formel (II)

$$X_{n} = \bigvee_{i=1}^{N} Y_{m}$$
 (II)

in welcher

15

5

10

X, Y, n und m die in einem der Ansprüche 1 oder 2 angegebenen Bedeutungen haben,

mit Silylaminen der Formel (III)

20

$$H_2N - (CR^1R^2)_a - A_b - (CR^3R^4)_c - Si(R^5R^6R^7)$$
 (III)

in welcher,

25

R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, A, a, b und c die in einem der Ansprüche 1 oder 2 angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

15

- 20. Schädlingsbekämpfungsmittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 neben Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen.
- 5 21. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Bekämpfung von Schädlingen.
 - 22. Verfahren zur Bekämpfung von Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
 - 23. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

Ints onal Application No

A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER CO7F7/08 CO7F7/10	C07F7/18	AO1N	55/00	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both n	national classificat	lion and IPC		:
	SEARCHED				
Minimum do IPC 7	ocumentation searched (classification system followe CO7F A01N	d by classificatio	n symbols)		
	lion searched other than minimum documentation to t				
1	ata base consulted during the International search (r	name of data bas	e and, where pra	ctical, search terms used	d)
EPO-In	ternal, PAJ, CHEM ABS Data				
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category °	Citation of document, with indication, where appro-	priate, of the rele	vant passages	·	Relevant to daim No.
A	EP 1 006 107 A (NIHON NO) 7 June 2000 (2000-06-07) cited in the application claims 1-9		LTD)		1,20-23
A	EP 0 919 542 A (NIHON NOI 2 June 1999 (1999-06-02) cited in the application claims 1-11		LTD)		1,20-23
А	EP 0 360 417 A (SCHERING LTD) 28 March 1990 (1990- claims 1,3; example 20		ICALS		1,20-23
А	EP 0 249 015 A (HOECHST / 16 December 1987 (1987-1) abstract				1,20-23
		-	/		
					<u> </u>
X Furti	her documents are listed in the continuation of box C	D.	X Patent f	amily members are listed	d in annex.
Special ca	ategories of cited documents:		"T" later documer	nt published after the Int	ernational filing date
	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance		or priority da cited to unde	te and not in conflict with erstand the principle or the	h the application but
1	document but published on or after the international		invention 'X' document of p	particular relevance; the	claimed invention
'L' docume	ent which may throw doubts on priority claim(s) or		involve an in	•	ocument is taken alone
dtatio	is clied to establish the publication date of another nor other special reason (as specified)		cannot be co	particular relevance; the ensidered to involve an in combined with one or m	nventive step when the
other i	ent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means ent published prior to the international filing date but			combination being obvi	
later ti	han the priority date claimed		'&' document me	mber of the same paten	
Date of the	actual completion of the international search		Date of mali	ng of the international se	earch report
7	May 2002		. 15/0	5/2002	
Name and r	nalling address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	2	Authorized of	floer	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016		Rufe	t, J	

Im ponal Application No Pul/EP 02/00809

.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT						
Category Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Relevant to claim No.						
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 283 (C-0955), 24 June 1992 (1992-06-24) & JP 04 074187 A (TOSHIBA SILICONE CO LTD), 9 March 1992 (1992-03-09) abstract		1 .			

formation on patent family members

ini jonal Application No PUI/EP 02/00809

				PCI/EP	02/00809
Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 1006107	Α	07-06-2000	AU AU	729776 B2 6179099 A	08-02-2001 01-06-2000
			BR	9905766 A	03-07-2001
			CN	1255491 A	07-06-2000
j			EP	1006107 A2	07-06-2000
			HU	9904444 A2	28-11-2001
			JP	2001131141 A	15-05-2001
			PL	336866 A1	05-06-2000
			TR	9902935 A2	21-06-2000
				9907318 A	29-05-2000
EP 0919542	Α	02-06-1999	AU	712421 B2	04-11-1999
			AU	9329298 A	24-06-1999
			BR	9805060 A	21-03-2000
			CN	1222506 A ,B	14-07-1999
			CZ EP	9803799 A3 0919542 A2	16-06-1999 02-06-1999
			HU	9802725 A2	30-08-1999
			JP	11240857 A	07-09-1999
			PL	329898 A1	07-06-1999
1			TR	9802377 A2	21-07-1999
1			ÜS	2001041814 A1	15-11-2001
			ZA	9810677 A	26-05-1999
EP 0360417	A	28-03-1990	AP	131 A	20-04-1991
<u> </u>			AU	4009589 A	19-07-1990
			DK	415189 A	25-02-1990
1			EP	0360417 A2	28-03-1990
			JP	2149502 A	08-06-1990
			US	5093364 A	03-03-1992
			ZA	8906427 A	26-09-1990
EP 0249015	Α	16-12-1987	AT	53998 T	15-07-1990
			AT	54149 T	15-07-1990
			AU	636156 B2	22-04-1993
			AU	5907790 A	01-11-1990 02-08-1990
			AU	599932 B2 6437686 A	30-04-1987
			AU AU	603569 B2	22-11-1990
			AU	7194787 A	03-12-1987
			BR	8605220 A	28-07-1987
			BR	8701971 A	02-02-1988
			CA	1301154 A1	19-05-1992
			CN	86107292 A ,B	29-07-1987
			CN	87102981 A .B	02-03-1988
	-		CN	1049953 A ,B	20-03-1991
			CN	1050878 A ,B	24-04-1991
			CN	1077588 A ,B	27-10-1993
			CS	8702856 A2	12-07-1989
			CS	9104167 A3	16-12-1992
			CS	8607727 A2	12-07-1989
			DD	250043 B3	25-02-1993 09-11-1988
			DD	261737 A5	
			DE	3672135 D1 3763412 D1	26-07-1990 02-08-1990
			DE DK	3763412 DI 209487 A	01-12-1987
			DK	510186 A	27-04-1987
			EG	17914 A	30-08-1991
				1/214 K	

armation on patent family members

Intr onal Application No PC 1/EP 02/00809

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0249015 A		EP	0224024 A1	03-06-1987
		EP	0249015 A1	16-12-1987
		GR	3000632 T3	27-09-1991
		GR	3000646 T3	27-09-1991
		HU	46697 A2	28-11-1988
		HU	41616 A2	28-05-1987
		IL	80409 A	29-12-1994
		IL	82268 A	12-05-1991
		IL	96913 A	27-11-1995
		JP	2598015 B2	09-04-1997
		JP	62286993 A	12-12-1987
		JP	2688588 B2	10-12-1997
		JP	62106032 A	16-05-1987
		KR	9409030 B1	29-09-1994
		KR	9501701 B1	28-02-1995
		NZ	218058 A	29-08-1989
		NZ	220063 A	26-02-1990
		PH	25134 A	19-02-1991
		PH	24101 A	05-03-1990
		PΤ	83625 A ,B	01-11-1986
		PT	84763 A ,B	01-05-1987
		SU	1618274 A3	30-12-1990
		TR	23344 A	14-12-1989
		TR	22800 A	19-07-1988
JP 04074187 A	09-03-1992	NONE		

Inti = males Aktenzeichen PCI/EP 02/00809

a. klassii IPK 7	Fizierung des anmeldungsgegenstandes C07F7/08 C07F7/10 C07F7/18	A01N55/00	
Nach der Int	ternationalen Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klass	stifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchier IPK 7	ter Mindestprütstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbol CO7F A01N	le)	·
Recherchier	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sov	well diese unter die recherchierten Geblete f	ialien
Während de	or internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Na	ame der Datenbank und evtl. verwendete S	uchbegriife)
EPO-In	ternal, PAJ, CHEM ABS Data		·
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 006 107 A (NIHON NOHYAKU CO 7. Juni 2000 (2000-06-07) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-9	LTD)	1,20-23
A	EP 0 919 542 A (NIHON NOHYAKU CO 2. Juni 1999 (1999-06-02) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-11	LTD)	1,20-23
A	EP 0 360 417 A (SCHERING AGROCHEM LTD) 28. März 1990 (1990-03-28) Ansprüche 1,3; Beispiel 20	IICALS	1,20-23
A	EP 0 249 015 A (HOECHST AG) 16. Dezember 1987 (1987-12-16) Zusammenfassung		1,20-23
		-/	
X Well	tere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu rehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
* Besonder	ehmen e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht	worden ist und mit der
aber n "E" älteres	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundellegenden Prinzips Theorie angegeben ist	r zum Verständnis des dar oder der ihr zugrundellegenden
Anme	ldedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geelgnet ist, einen Prioritätsanspruch zweilelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann allein aufgrund dieser Veröffentlich	tung; die beanspruchte Erfindung hung nicht als neu oder auf
ander	nen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en Im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	erfinderischer Tätigkeit beruhend betra "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeu kann nicht als auf erfinderischer Tätink	tung die beanspruchte Erfindung
ausge	entlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,	kann nicht als auf erfinderischer Tatigk werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in	einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und
eine B *P* Veröffe	Senutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht untlichung die vor dem Internationalen. Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmann *& Veröffentlichung, die Mitglied derseiben	nahellegend ist
	Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Red	cherchenberichts
7	. Mai 2002	15/05/2002	
Name und I	Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fav. (-31-70) 340-316	Rufet, J	

Inty nales Aktenzelchen
PC1/EP 02/00809

		PC1/EP 02/00809				
C.(Fortsetz	(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht komme	nden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 016, no. 283 (C-0955), 24. Juni 1992 (1992-06-24) & JP 04 074187 A (TOSHIBA SILICONE CO LTD), 9. März 1992 (1992-03-09) Zusammenfassung		1			

Angaben zu Veröffentlich.......... die zur selben Patentfamille gehören

Inte nales Aktenzeichen
PUI/EP 02/00809

					rci/Er	1
	echerchenbericht rtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP	1006107	Α .	07-06-2000	AU	729776 B2	08-02-2001
				AU	6179099 A	01-06-2000
				BR	9905766 A	03-07-2001
			•	CN	1255491 A	07-06-2000
				EP	1006107 A2	07-06-2000
		•		HU	9904444 A2	28-11-2001
				JP	2001131141 A	15-05-2001
				PL	336866 A1	05-06-2000
				TR	9902935 A2	21-06-2000
				ZA	9907318 A	29-05-2000
EP	0919542	Α	02-06-1999	AU	712421 B2	04-11-1999
				AU	9329298 A	24-06-1999
				BR	9805060 A	21-03-2000
				CN	1222506 A ,B	14-07-1999
				CZ	9803799 A3	16-06-1999
				EP	0919542 A2	02-06-1999
				HU	9802725 A2	30-08-1999
				JP	11240857 A	07-09-1999
				PL	329898 A1	07-06-1999
				TR	9802377 A2	21-07-1999
				US	2001041814 A1	15-11-2001
						26-05-1999
				ZA	9810677 A 	F0-00-1333
EP	0360417	Α	28-03-1990	AP	131 A	20-04-1991
				AU	4009589 A	19-07-1990
				DK	415189 A	25-02-1990
				EP	0360417 A2	28-03-1990
		•		JP	2149502 A	08-06-1990
				US	5093364 A	03-03-1992
				ZA	8906427 A	26-09-1990
EP	0249015	Α	16-12-1987	AT	53998 T	15-07-1990
•				ΑT	54149 T	15-07-1990
				ΑU	636156 B2	22-04-1993
				AU	5907790 A	01-11-1990
				AU	599932 B2	02-08-1990
				AU	6437686 A	30-04-1987
				AU	603569 B2	22-11-1990
				AU	7194787 A	03-12-1987
						28-07-1987
				BR	8605220 A	
				BR	8701971 A	02-02-1988
				CA	1301154 A1	19-05-1992
				CN	86107292 A ,B	29-07-1987
	•			CN	87102981 A ,B	02-03-1988
				CN	1049953 A ,B	20-03-1991
			•	CN	1050878 A ,B	24-04-1991
		-		CN	1077588 A ,B	27-10-1993
				CS	8702856 A2	12-07-1989
				ĊŠ	9104167 A3	16-12-1992
				ĊŠ	8607727 A2	12-07-1989
						25-02-1993
			٠	nn		
				DD	250043 B3	
				DD	261737 A5	09-11-1988
			•	DD DE	261737 A5 3672135 D1	09-11-1988 26-07-1990
			٠	DD DE DE	261737 A5 3672135 D1 3763412 D1	09-11-1988 26-07-1990 02-08-1990
				DD DE DE DK	261737 A5 3672135 D1 3763412 D1 209487 A	09-11-1988 26-07-1990 02-08-1990 01-12-1987
				DD DE DE	261737 A5 3672135 D1 3763412 D1	09-11-1988 26-07-1990 02-08-1990

Angaben zu Veröffentlic...., die zur selben Patentfamilie gehören

Int onales Aktenzeichen
PUT/EP 02/00809

			PT SU TR	84763 A ,B 1618274 A3 23344 A	01-05-1987 30-12-1990 14-12-1989
			PT	83625 A ,B	01-11-1986
			PH	24101 A	05-03-1990
			PH	25134 A	19-02-1991
			NZ	220063 A	26-02-1990
			NZ	218058 A	29-08-1989
			KR	9501701 B1	28-02-1995
			KR	9409030 B1	29-09-1994
			JP	62106032 A	16-05-1987
			JP	2688588 B2	10-12-1997
			JP	62286993 A	12-12-1987
			JP	2598015 B2	09-04-1997
			ΙL	96913 A	27-11-1995
			IL	82268 A	12-05-1991
			IL	80409 A	29-12-1994
			HU	41616 A2	28-05-1987
			ĤÙ	46697 A2	28-11-1988
			GR	3000646 T3	27-09-1991
			GR	3000632 T3	27-09-1991
LI 0243013	^		EP	0249015 A1	16-12-1987
EP 0249015	Α .		EP	0224024 A1	03-06-1987
ngeführtes Patentdokumer		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung